



中國建築材料科學研究總院  
CHINA BUILDING MATERIALS ACADEMY

# Ag系无机抗菌涂料研究

中国建筑材料科学研究总院  
绿色建筑材料国家重点实验室

王 静



# 目 录

- 一、 研究抗菌防霉建材的意义
- 二、 抗菌防霉建材的发展状况
- 三、 Ag系无机抗菌材料技术
- 四、 几种Ag系无机抗菌材料性能研究
- 五、 Ag系抗菌乳胶涂料研究



# 一、研究抗菌防霉建材的意义

## 环境中的微生物污染：

- **细菌无处不在：** 一般人每个喷嚏的飞沫含有4500~150000个细菌，感冒患者一个喷嚏含有多达8500万个细菌；空调散热片的真菌数可达160000个/cm<sup>2</sup>，受污染的内墙表面超过10<sup>5</sup>个/100cm<sup>2</sup>。
- **危害：** 霉菌代谢气体中含有MVOC，造成对眼鼻喉刺激，头痛、疲乏等病态建筑综合症。美国疾病控制中心研究证明霉菌可引发婴幼儿肝病，法国健康研究所研究发现霉菌孢子是诱发哮喘的更大元凶。
- **易污染的环境：** 密闭不通风、高温高湿、人多空间小、医院…



咳嗽气流的可视化 (cm)



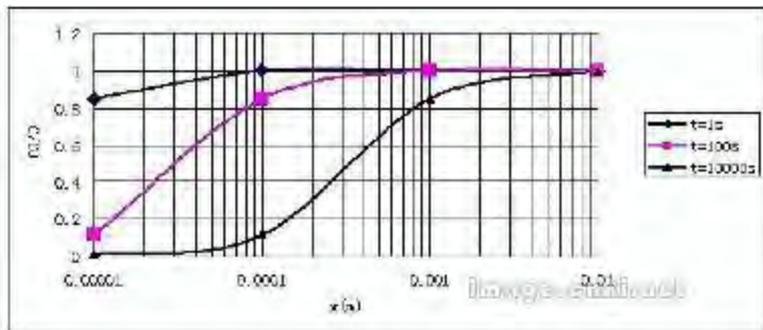


# 研究抗菌防霉建材的必要性：

□减少材料自身的长菌长霉：如涂料、木质板等

□减少环境中细菌微生物：

- 环境中微生物运动规律：当人们喷嚏、咳嗽、唱歌、谈话时，口、鼻喷出飞沫，飞沫离子的直径在10-100 $\mu\text{m}$ 之间，微生物附于飞沫上或因飞沫蒸发形成“飞沫核”，飞沫核和PM10都会从高浓度向低浓度迁移，有向各种表面和壁面迁移的趋势，即沉积扩散现象。当飞沫或颗粒物距离墙面26mm左右时进入湍流边界层，会在墙面上发生扩散沉积。
- 抗菌材料对微生物的杀抑：落着抗菌制品表面的细菌被杀抑，从而降低环境中微生物污染。



壁面微生物与时间的关系



长霉的涂料和木质板材



# 二、抗菌防霉建材的发展状况

哪些建材需要增加抗菌防霉功能：

涂料、木质板材、壁纸壁布、卫生洁具、勾缝剂、天花板、塑料管材、玻璃、混凝土...



The Home of Quality  
Solutions with glass fabrics  
**ROHDE**

来自德国的  
乐德墙面解决方案

营造绿色医院环境  
医疗卫生领域的终极墙面解决方案！



- 1. 抗菌防霉，以高浓度银离子为杀菌剂，有效抑制细菌、霉菌、真菌、藻类等。
- 2. 耐擦洗，经多次擦洗后，涂层依然完好。
- 3. 耐水、耐油污、耐酸碱。
- 4. 施工简便，干燥快。
- 5. 环保，无毒无害。



德国ROHDE医用涂料/纤维墙布，银离子抗菌

国内医院用涂料，负离子/银抗菌

家装用抗菌防霉净味全效内墙漆



## 影响抗菌防霉功能建材发展的因素：

- ✓ 高效广谱、耐久、耐温、性能稳定、成本低的抗菌防霉材料研究；
- ✓ 抗菌防霉材料在各类建材上的应用技术研究；
- ✓ 直观、有效的抗菌防霉效果评价技术研究；
- ✓ 企业诚信和消费者的认知度、认可度



## 抗菌防霉功能建材标准化情况：

|        | 标准名称                      | 标准号               |
|--------|---------------------------|-------------------|
| 国外标准   | 涂料漆膜耐霉菌性能测试               | BS3900-1989       |
|        | 涂料漆膜抗真菌测试方法               | ASTM D5590-94     |
|        | 内墙涂料表面耐霉菌生长测试方法           | ASTM-D3273 : 2005 |
|        | 光照射下的光触媒抗菌加工制品抗菌性试验方法抗菌性能 | JIS R1702 : 2006  |
|        | 塑料-塑料表面抗细菌活性的检测方法         | ISO 22196 : 2011  |
|        | 光触媒抗菌加工制品防霉性              | JIS R1705 : 2008  |
| 国家标准   | 漆膜耐霉菌性测定法                 | GB/T1741-2007     |
|        | 抗菌涂料抗细菌性能评价方法             | GB/T21866-2008    |
|        | 光催化材料及制品抗菌性能的评价           | GB/T23763-2009    |
| 中国行业标准 | 抗菌陶瓷抗菌性能                  | JC/T897-2002      |
|        | 抗菌塑料抗菌性能试验方法和抗菌效果         | QB/T2591-2003     |
|        | 建筑用抗菌塑料管抗菌性能              | JC/T939-2004      |
|        | 抗菌涂料                      | HG/T3950-2007     |
|        | 镀膜抗菌玻璃                    | JC/T1054-2007     |
|        | 抗菌防霉功能木质装饰板               | JC/T2039-2010     |



# 三、银系无机抗菌材料技术

## □ 纳米银

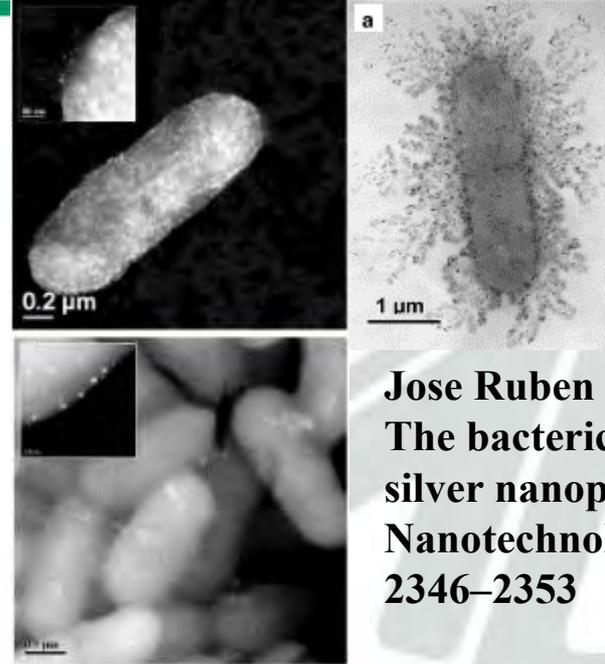
### ➤ 制备方法

| 制备方法 | 具体方法                   | 优势   | 问题                               |
|------|------------------------|--|----------------------------------|
| 物理法  | 机械研磨法、激光烧蚀法、等离子法、辐射法等  | 原理简单，所得产品杂质少、质量好，适用于对纳米银粒子的尺寸和形状要求都不高的产业化制备          | 对生产仪器设备要求较高，生产费用昂贵，很难实现规模大生产     |
| 化学法  | 液相化学还原法、电化学还原法、光化学还原法等 | 设备工艺简单、产率高、便于工业化生产，制得的银粒度小、重现性好等优点，是目前实验室和工业上广泛采用的方法 | 纳米银颗粒存在固液分离困难、粒度分布宽、容易团聚         |
| 生物法  | 细菌还原法、真菌还原法、植物还原法等     | 原料来源广、产物稳定、绿色环保、反应条件温和等优点                            | 可控性不如理化反应，对于微生物的选择、驯化和培养还需要更多的研究 |

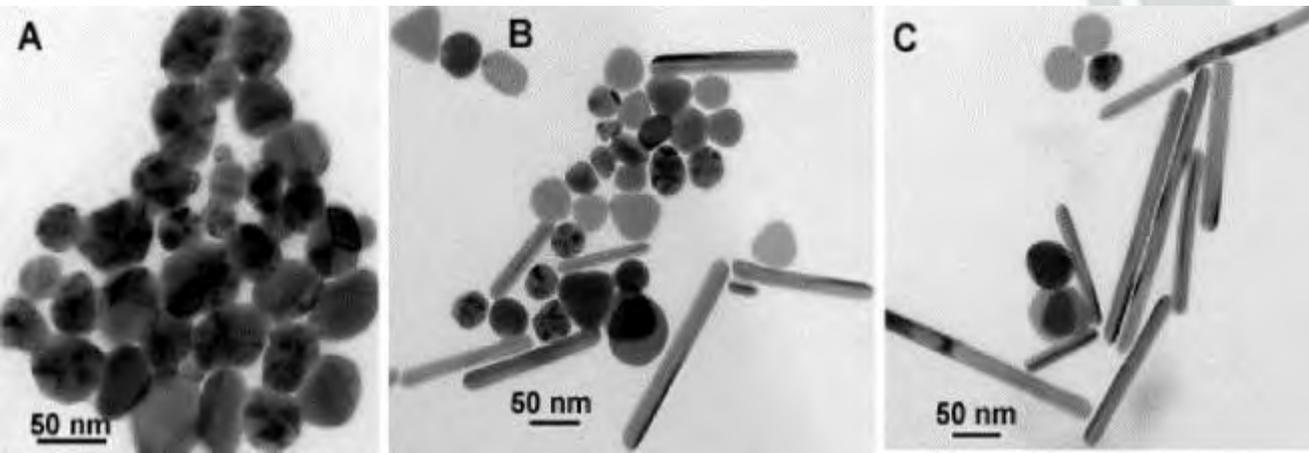


## ➤ 纳米银抗菌性能影响因素及问题

- ✓ 纳米颗粒尺寸对抗菌性能影响
- ✓ 纳米颗粒形貌对抗菌性能影响
- ✓ 纳米银的潜在毒性



Jose Ruben Morones, et al.  
The bactericidal effect of  
silver nanoparticles,  
*Nanotechnology*, 2005 (16):  
2346–2353



Sukdeb Pal, et al. Does the  
Antibacterial Activity of Silver  
Nanoparticles Depend on the  
Shape of the Nanoparticle? A  
Study of the Gram-Negative  
Bacterium *Escherichia coli*,  
*Applied and Environmental  
Microbiology*, 2007,73(6):  
1712–1720



## 载银型抗菌剂

| 制备方法      |           | 具体方法       | 优势  | 厂家产品               |
|-----------|-----------|------------|---|--------------------|
| 沸石载银型     |           | 离子交换       | 离子交换容量大、交换效率高，研究最多最早                            | 日本品川燃料、北京天之岩       |
| 蒙脱石载银型    |           | 离子交换       | 层状结构、离子交换容量大                                    | 研究较多，规模产品少         |
| 硼酸盐等玻璃载银型 |           | 玻璃化法       | 性能稳定、具有较好的缓释功能                                  | 日本石硝子、中国建材总院       |
| 磷酸盐载银型    | 羟基磷灰石、磷酸钙 | 共沉淀法和表面改性法 | 生物亲和性好，广泛用作人工骨、人工齿、食品添加剂等领域                     | 研究较多，规模产品少         |
|           | 磷酸锆       | 水热合成       | 磷酸锆比表面积大、吸附能力强、化学稳定性好、耐高温，载体与金属离子的结合力强且有很好的缓释作用 | 日本东亚合成、中国厦门晋大、西安康旺 |



## ▶ 自制玻璃载银型无机抗菌剂

### 主要成分：

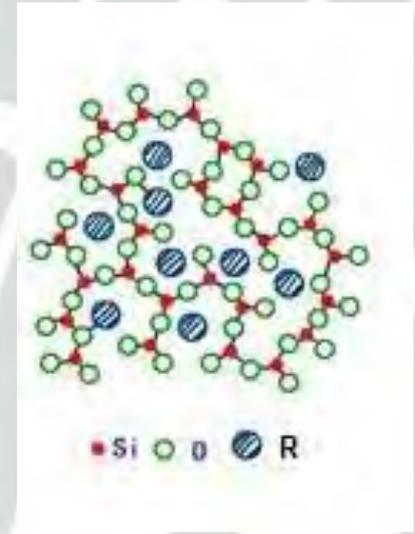
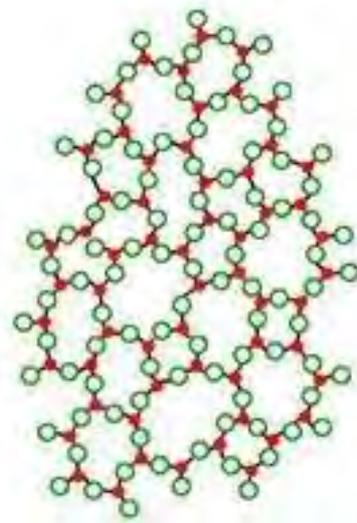
| 组成   | SiO <sub>2</sub> | MgO  | K <sub>2</sub> O | ZnO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Ag <sub>2</sub> O | CaO | Na <sub>2</sub> O |
|------|------------------|------|------------------|------|-------------------------------|-------------------|-----|-------------------|
| wt/% | 75               | 1.08 | 0.91             | 1.47 | 0.54                          | 1.6               | 3.7 | 17.3              |

### 制备方法：

氧化气氛下850-900℃烧10min，水淬出料，减少表面氧化。

### 材料特点：

通过配方和烧成工艺的摸索，调整玻璃网状结构中的组分，导入抗菌功能金属离子，控制网状结构强度，实现金属离子的缓释，发挥抑制细菌功效。



无机玻璃载银抗菌剂中试线

玻璃载银抗菌材料结构示意图



## ➤ 载银型抗菌剂的抗菌机理

### ✓ 接触式抗菌机理：

银离子带正电荷，而几乎所有细菌的细胞壁和细胞膜带有负电荷（主要是由 $\text{-COO}^-$ 、 $\text{-O}^-$ 、 $\text{PO}_3^-$ 、 $\text{-S}^-$ 等阴离子基团产生的），银离子凭借库伦引力被吸附到带负电荷的细菌表面，约束细菌活动，使细菌的生存微环境紊乱失调，抑制其呼吸，最终导致细菌发生“接触死亡”。

### ✓ 光催化假说机理：

位于表面的银离子起到催化活性中心的作用，并不直接与细菌作用，微量氧化态银在光的作用下激活空气或水中的氧，产生具有强氧化还原作用的羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）及活性氧离子（ $\text{O}_2^-$ ），它们能破坏细菌细胞的增殖能力，产生抗菌性能。



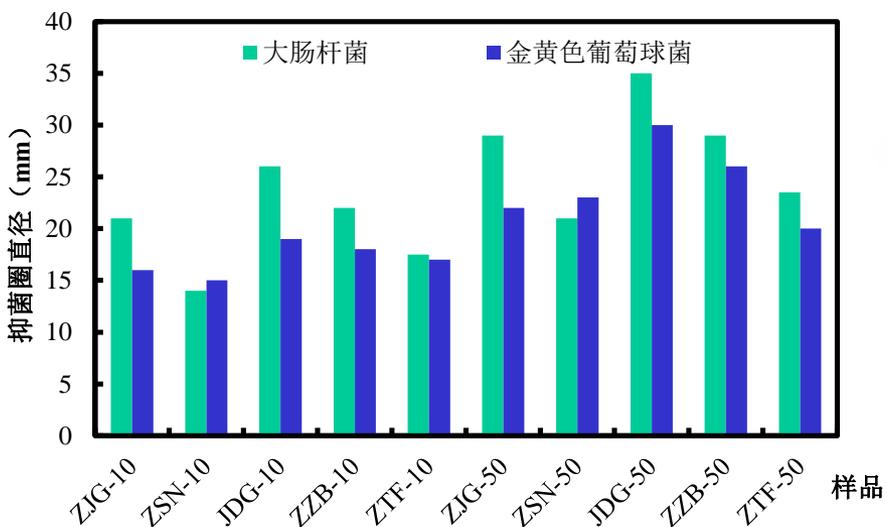
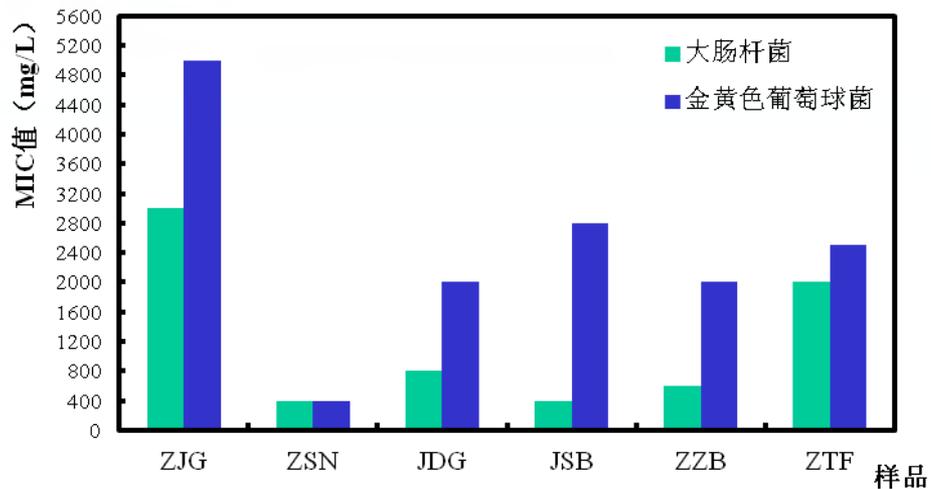
## 四、几种Ag系无机抗菌材料性能研究

### 实验材料信息：

|                 | ZJG                       | ZSN                | ZZB                 | ZTF               | JDG                 | JSB                |
|-----------------|---------------------------|--------------------|---------------------|-------------------|---------------------|--------------------|
| 供应商             | 中国企业1                     | 中国企业2              | 中国企业3               | 中国企业4             | 日本企业1               | 日本企业2              |
| 标称类型            | 磷酸锆载银                     | 纳米银溶浆              | 玻璃载银                | 沸石载银              | 磷酸锆载银               | 玻璃载银               |
| 标称Ag含量          | ≥2%                       | 1%                 | 1.5%                | 5%                | 3%                  | 1%                 |
| AAS测试Ag含量       | 1.68                      | -                  | 1.6                 | 1.71              | 5.19                | 2.35               |
| 标称粒度            | $D_{50} < 1.0\mu\text{m}$ | 60-80nm            | 10 $\mu\text{m}$    | 2 $\mu\text{m}$   | 0.7 $\mu\text{m}$   | 10 $\mu\text{m}$   |
| 激光粒度测试 $D_{50}$ | 1.452 $\mu\text{m}$       | 0.17 $\mu\text{m}$ | 6.675 $\mu\text{m}$ | 2.4 $\mu\text{m}$ | 0.181 $\mu\text{m}$ | 10.2 $\mu\text{m}$ |
| 标称白度            | ≥95                       | —                  | 91%                 | 85%               | 92%                 | 94%                |

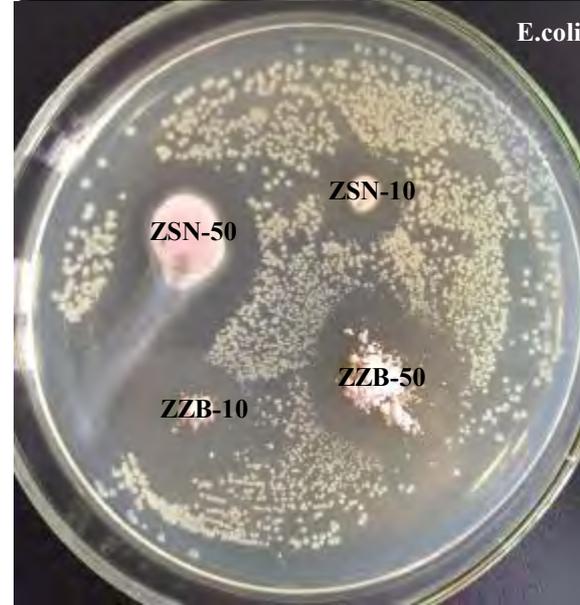
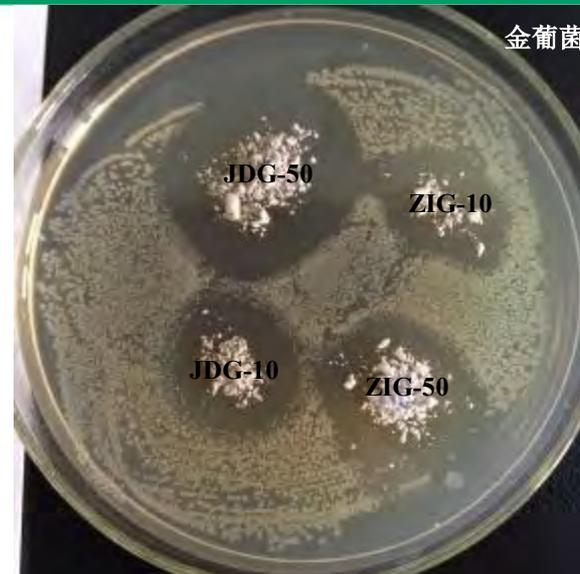
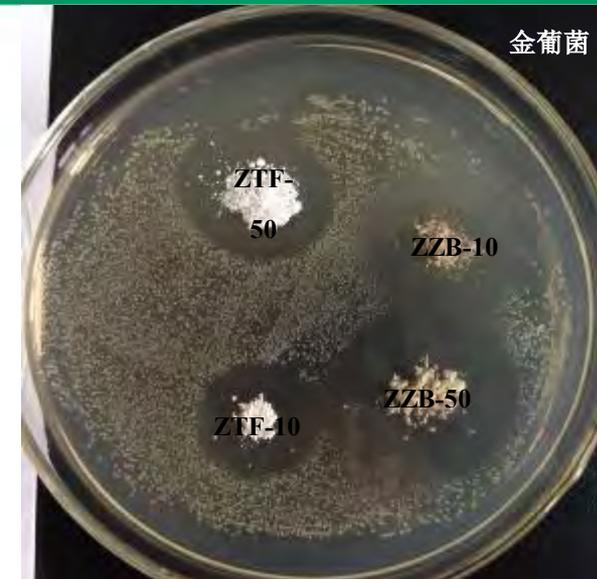


# 几种材料抗菌实验结果：



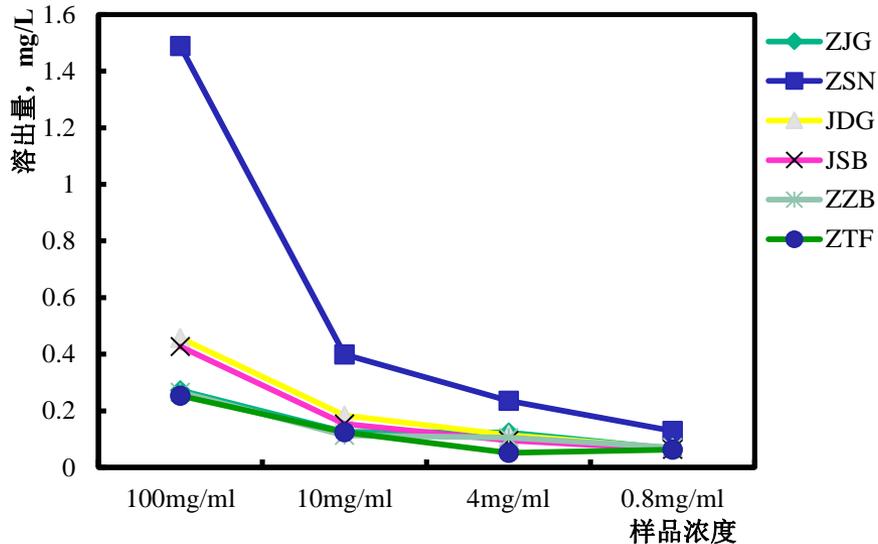


# 几种Ag系无机抗菌剂抑菌圈实验照片

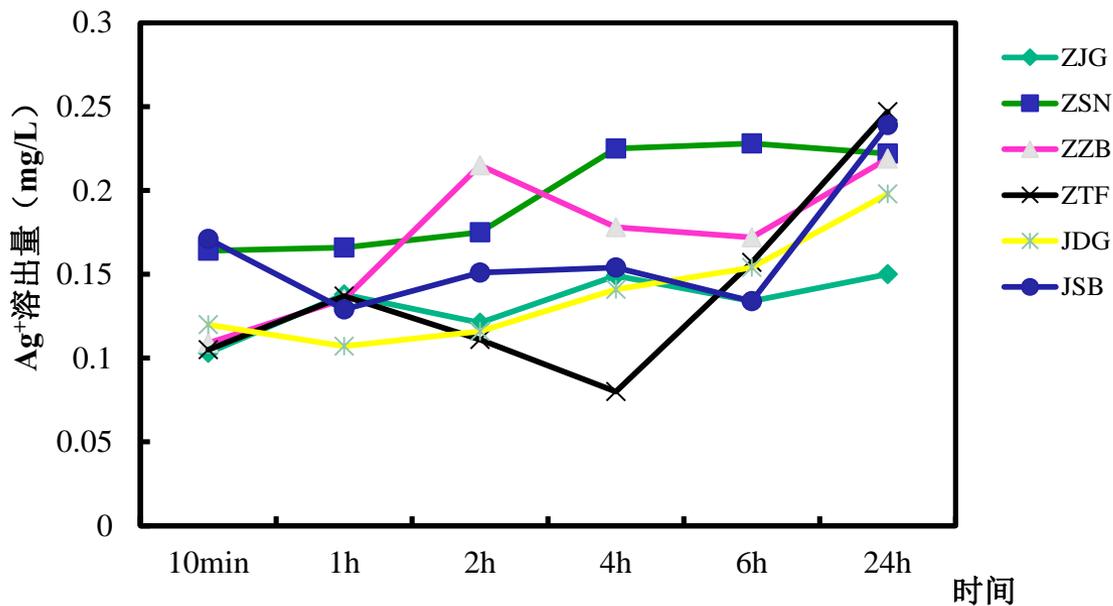




# 几种材料Ag<sup>+</sup>溶出实验结果:



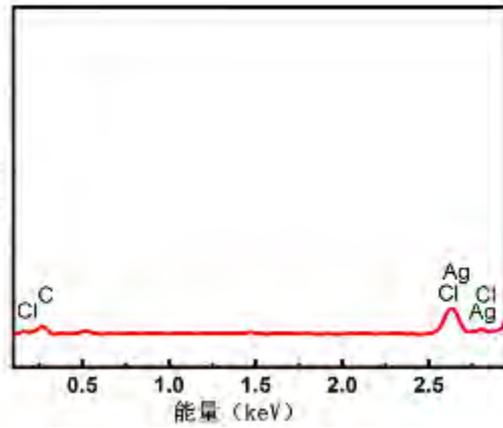
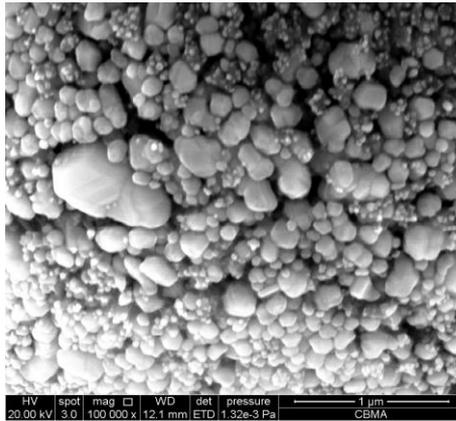
不同浓度Ag<sup>+</sup>溶出量  
实验结果



不同时间Ag<sup>+</sup>溶出量  
实验结果

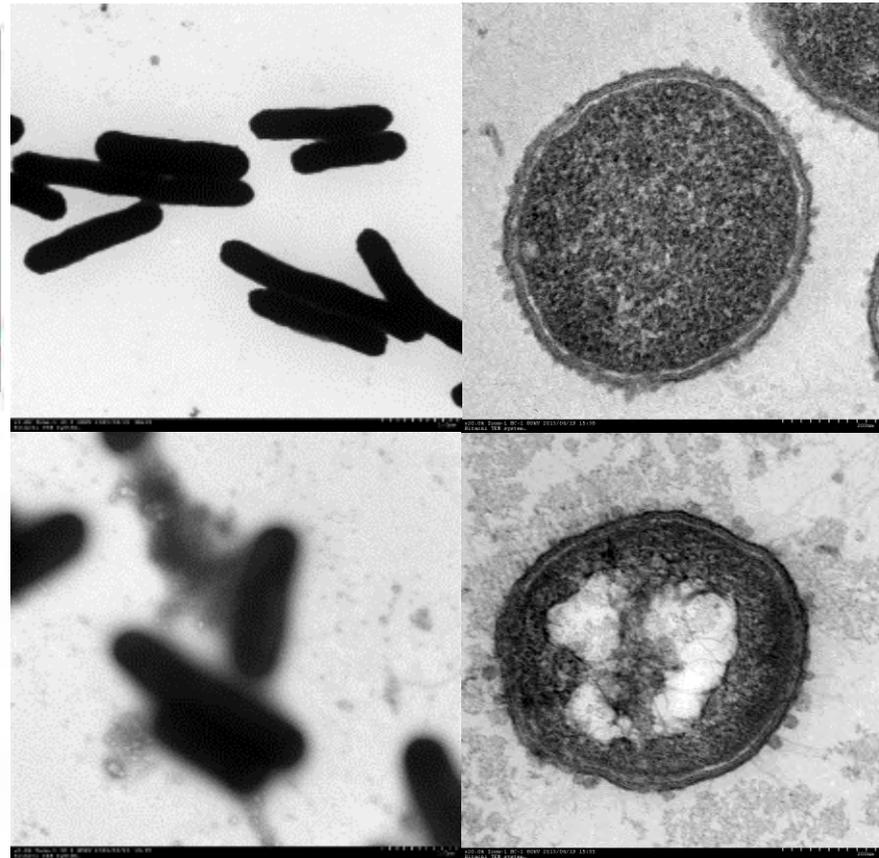


# 微观分析材料的抗菌机理

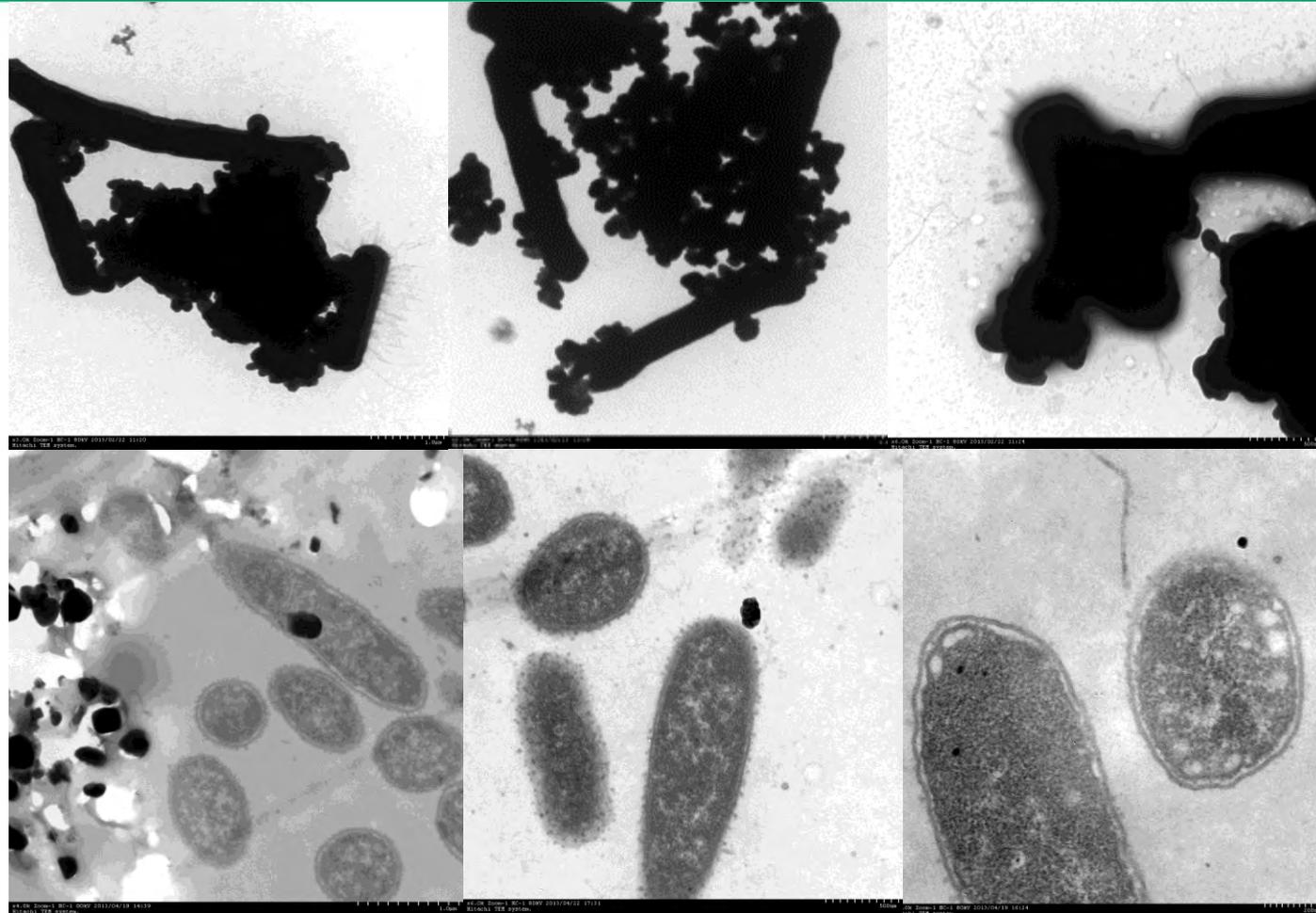


ZSN样品放大10万倍SEM照片及能谱图

银纳米颗粒与细菌接触，引起细胞膜形貌变化，进入菌体后攻击细胞核质，使菌体发生空泡变性，最终引起细菌死亡。



纳米Ag与E. coli作用的TEM图



$Ag^+$ 的带正电荷的抗菌颗粒更易与带负电荷的菌体吸附结合；破坏细胞壁，使细胞壁变形，进入菌体破坏细菌结构达到杀菌效果。

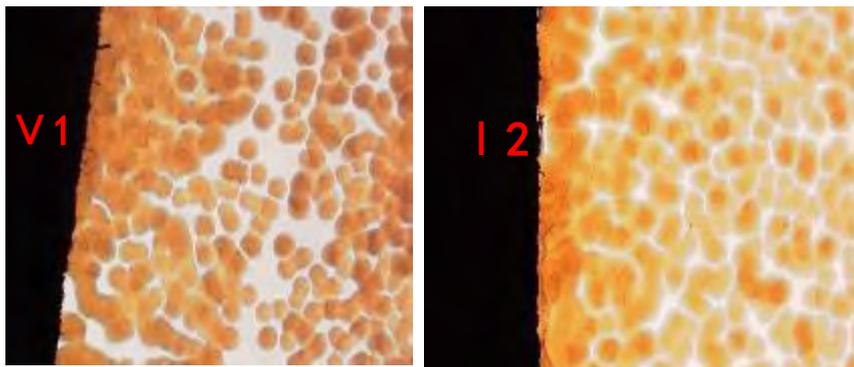
磷酸锆载银与E. coli作用的TEM图



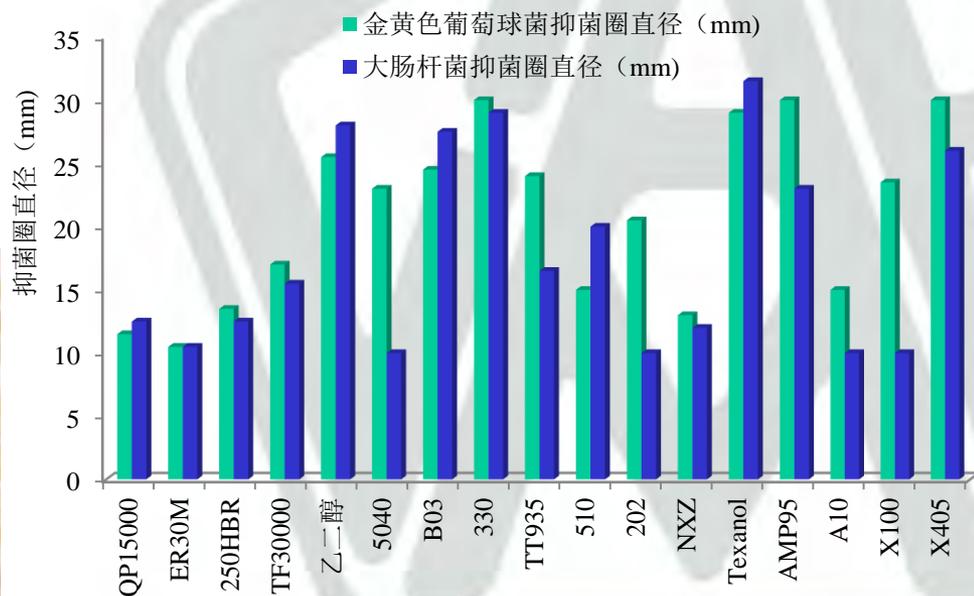
# 五、 Ag系抗菌乳胶涂料研究

## 水性乳胶涂料原材料的抗菌性：

- ✓ 粉体 填料基本没有抗菌性；
- ✓ 成膜物质个别材料有抗菌性；
- ✓ 多数助剂有很好的抗菌性；
- ✓ 未使用抗菌材料的乳胶涂料实干7d后无抗菌性。



| 样品      | 抑菌圈直径 (mm) |         |
|---------|------------|---------|
|         | 大肠杆菌       | 金黄色葡萄球菌 |
| 苯丙ES338 | 无          | 无       |
| 醋叔TE-2  | 无          | 无       |
| 醋丙661   | 无          | 无       |
| 纯丙2000  | 无          | 无       |
| 高渗硅丙    | 17         | 18      |



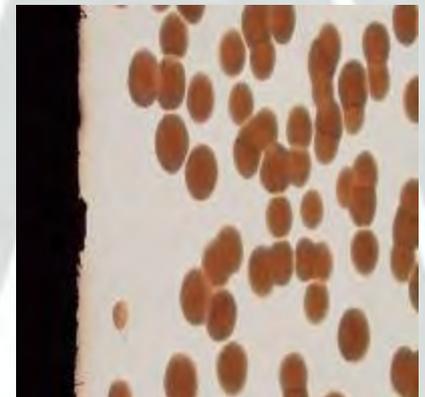


# Ag系抗菌乳胶涂料配方实验：

| 编号      | 添加量 | 30天<br>△E<br>色差值 | 杀菌率试验<br>(%) |         | 抑菌圈试验        |                 |
|---------|-----|------------------|--------------|---------|--------------|-----------------|
|         |     |                  | 大肠杆菌         | 金黄色葡萄球菌 | 大肠杆菌<br>(mm) | 金黄色葡萄球菌<br>(mm) |
| ZJG     | 1%  | 5.91             | 99.99        | 97.69   | 13           | 0               |
| ZSN     | 1%  | 5.58             | 99.99        | 96.54   | 12           | 0               |
| JD<br>G | 5%  | 5.29             | 98.87        | 98.85   | 14           | 0               |
| JSB     | 4%  | 1.5              | 99.99        | 66.05   | 12           | 0               |

不同Ag系抗菌剂制抗菌涂料性能实验结果

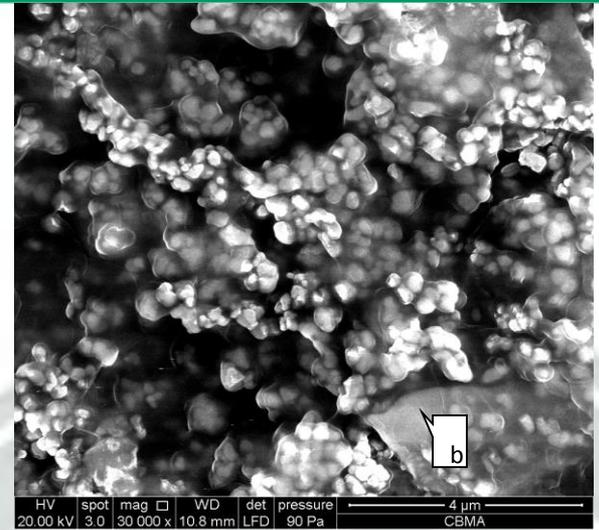
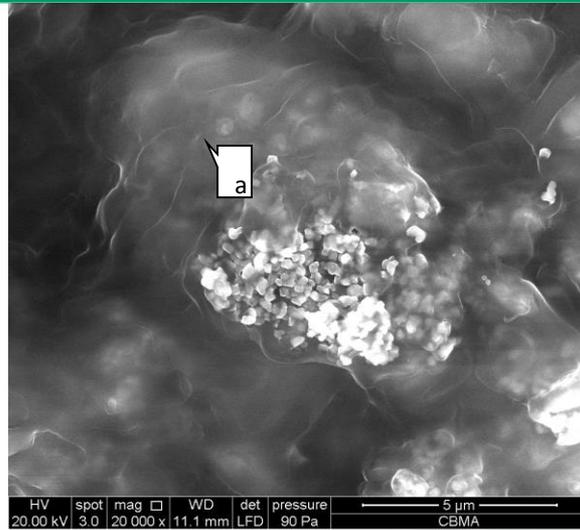
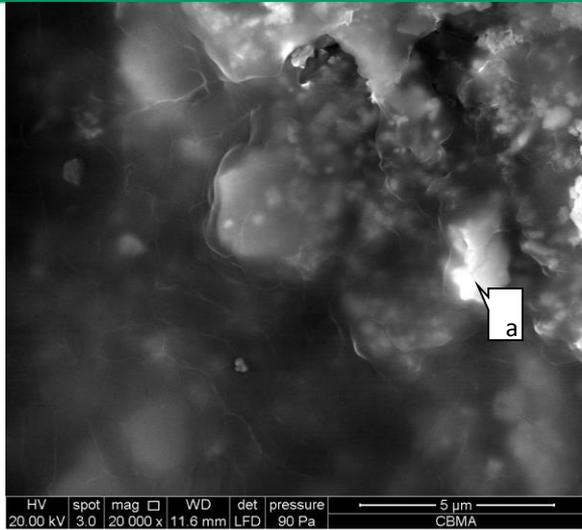
| 内容     | 配方<br>(1) | 抑菌圈实<br>验大肠杆<br>菌 (μm) | 配方<br>(3) | 抑菌圈实<br>验大肠杆<br>菌 (μm) | 配方<br>(4) | 抑菌圈实<br>验大肠杆<br>菌 (μm) |
|--------|-----------|------------------------|-----------|------------------------|-----------|------------------------|
| 乳液比例   | 450       |                        | 350       |                        | 250       |                        |
| PVC值   | 35-40%    |                        | 40-45%    |                        | 50-55%    |                        |
| ZZB添加量 | 0.5%      | 20                     | 0.5%      | 100                    | 0.5%      | 500                    |
| ZZB添加量 | 1%        | 200                    | 1%        | 400                    | 1%        | 0                      |
| ZZB添加量 | 1.5%      | 500                    | 1.5%      | 600                    | 1.5%      | 200                    |
| ZZB添加量 | 2%        | 500                    | 2%        | 400                    | 2%        | 200                    |



玻璃载银抗菌剂不同配方和添加量实验



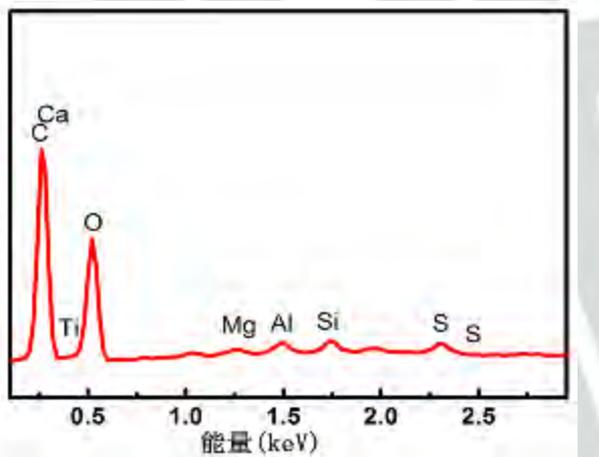
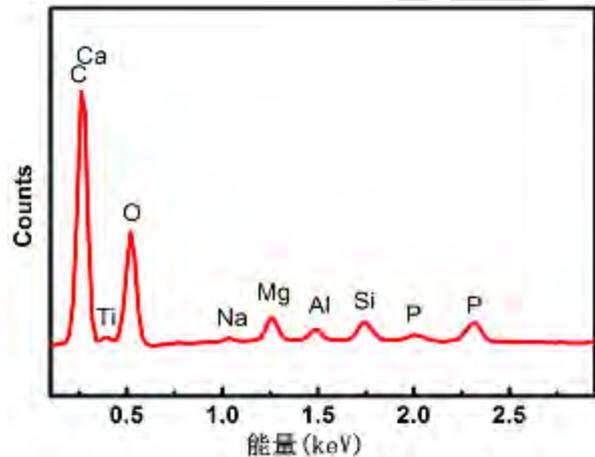
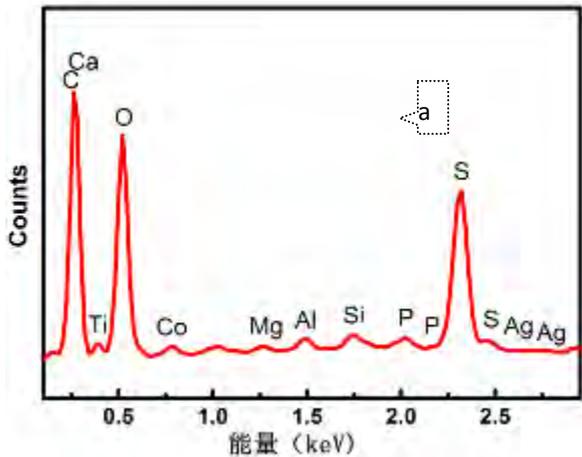
# 显微观察Ag系抗菌涂料漆膜抗菌状态



纳米银涂料与E. coli作用SEM

磷酸铝载银涂料与E. coli作用SEM

涂料漆膜SEM

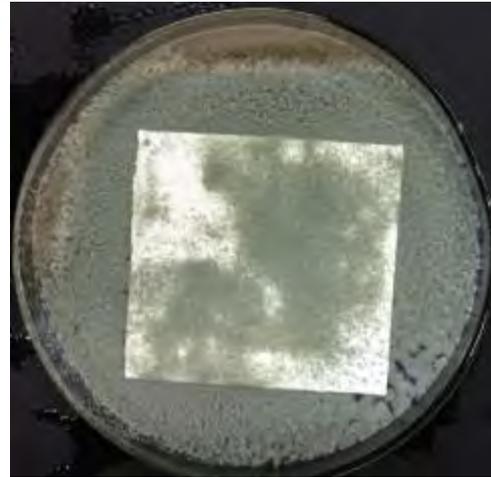




# Ag系抗菌涂料漆膜防霉效果

✓研究了将银系抗菌防霉材料添加到涂料中抗菌防霉效果。

✓用日本HIROX KH-7700三维数字视频显微镜观察材料与霉菌作用情况。



涂料防霉实验结果及显微照片



# 抗菌防霉功能建材的科技支持

- ✓ 十一五国家科技部支持了“城镇人居环境改善与保障关键技术”重大项目，“建筑室内生物污染控制与改善关键技术研究”课题“建筑室内防止生物污染绿色健康材料研发（2006BAJ02A10-05）”子课题。
- ✓ 十二五国家科技部科技支持计划“建筑室内健康环境控制与改善关键技术与示范”重大项目，“建筑室内健康型建材技术及产品研发（2012BAJ02B08）”课题“室内抗菌建材技术研发”子课题。
- ✓ 十二五国家科技部科技支持计划“村镇功能型建筑材料研发与集成示范”重大项目，“村镇建筑用功能型建筑材料的研发和应用（2012BAJ20B02）”课题“高透气抗菌调湿内墙涂料保护剂研究与应用”子课题。
- ✓ 十二五国家科技部科技支持计划“典型环境友好型产品评价技术标准研究与应用示范”课题“建筑装饰装修材料环境卓越绩效评价研究（2012BAB18B04-2-1）”子课题。

中國建築材料科學研究總院



CHINA BUILDING  
MATERIALS ACADEMY

谢谢!

王静

中国建筑材料科学研究总院

地址：北京朝阳区管庄东里1号绿建楼307室

电话：010-51167587，18611270912

邮箱：wangcbma@263.net